

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-158194

(43)Date of publication of application : 31.05.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/304  
B24B 37/00  
C09K 3/14

(21)Application number : 2000-352443

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 20.11.2000

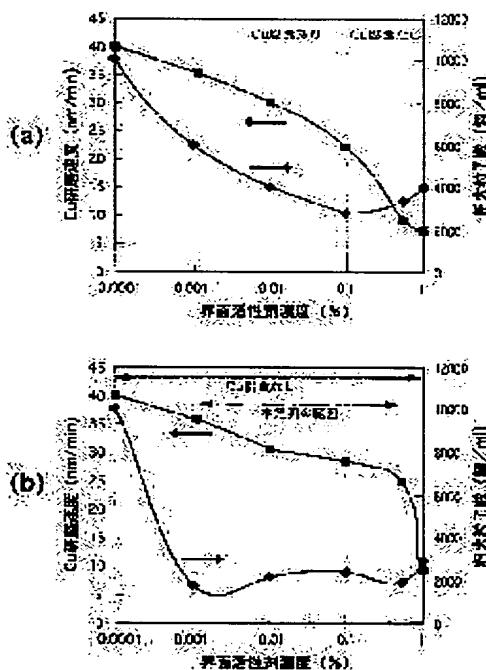
(72)Inventor : MINAMI FUKUGAKU  
YANO HIROYUKI

## (54) SLURRY FOR CHEMICALLY AND MECHANICALLY POLISHING AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for chemically and mechanically polishing(CMP) capable of processing without decelerating a polishing speed even by polishing for a long time and without damaging an insulating film.

**SOLUTION:** A slurry comprises a solvent and polishing particles dispersed in the solvent. At least one type of fluorine organic compound is added to the slurry, and a surface to be polished of a semiconductor substrate such as a wafer or the like is chemically and mechanically polished. In the slurry, as polishing particles, an oxide, a carbide, a nitride, their mixture or a mixed crystal containing Al, Cu, Si or the like as main components is used. The organic compound contains a surfactant, a reagent having a surface active action and containing a hydrophobic part and a hydrophilic part, a fluoridizer or the like. The film to be polished is a metal film, their laminated film or a film of a material selected from the group consisting of their alloy, the nitride, a boride, and the oxide. A friction of the polishing surface with a polishing pad is small. Scratching of the polishing surface is reduced; and releasing can be reduced. A Cu cutting speed is constant when a time is elapsed.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-158194

(P2002-158194A)

(43) 公開日 平成14年5月31日 (2002.5.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D 3 C 0 5 8
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-352443 (P2000-352443)

(22) 出願日 平成12年11月20日 (2000.11.20)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 南 幅 学

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 矢野 博之

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 100097629

弁理士 竹村 壽

Fターム (参考) 3C058 CB02 CB03 CB05 CB10 DA02

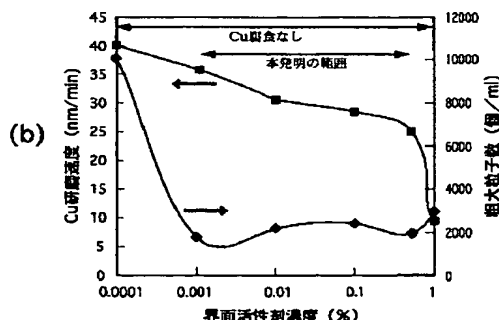
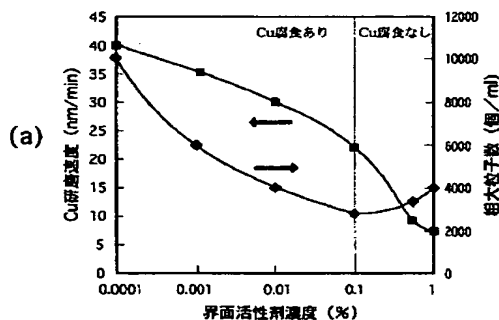
DA12 DA17

(54) 【発明の名称】 化学的機械的研磨用スラリー及び半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 長時間研磨しても研磨速度が著しく低下せず、絶縁膜に損傷を与えない処理を行うことができるCMP方法を提供する。

【解決手段】 溶媒と、この溶媒に分散した研磨粒子とを有するスラリーに、少なくとも1種類の弗素有機化合物を添加してウエハなどの半導体基板表面の被研磨面にCMP処理を施す。スラリーには研磨粒子としてAl、Cu、Si等を主成分とする酸化物、炭化物又は窒化物もしくはこれらの混合物や混晶物を用いる。弗素有機化合物は、界面活性剤、界面活性作用を有し、疎水部及び親水部を有する試薬もしくは弗化剤などを含んでいる。被研磨膜は金属膜或いはこれらの積層膜又はこれらの合金、窒化物、ホウ化物、酸化物から選ばれた材料の膜である。研磨面と研磨パッドとの摩擦が小さく、研磨面のスクラッチを低減し、剥がれを小さくすることが可能になる。Cu削れ速度も時間の経過に対して一定である。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 溶媒と、この溶媒に分散した研磨粒子と、少なくとも 1 種類の弗素有機化合物とを備えたことを特徴とする化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 2】 前記弗素有機化合物は、疎水基として、フルオロメチル基、ペルフルオロアルキル基を分子内に有していることを特徴とする請求項 1 に記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 3】 前記弗素有機化合物は、求電子弗素化として用いられる弗素を含有していることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 4】 前記弗素有機化合物は、ペルフルオロアルキルベタイン、ペルフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、ペルフルオロアルキルオリゴマ、ペルフルオロアルキルカルボン酸塩、ペルフルオロアルキル第四級アンモニウム塩、フルオロベンゼン系中間体、ベンゼントリフルオリド系中間体、脂肪酸系中間体、N-フルオロピリジニウム塩、N-フルオロピロリドン、N-フルオロ-N-アルキルアレーンスルホンアミド、 $\text{FClO}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COOF}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOF}$  のすくなくともいずれかであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 5】 前記弗素有機化合物は、アルキル基、芳香環、複素芳香環のいずれかを含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 6】 前記弗素有機化合物は、官能基としてアニオン、カチオン、非イオン性若しくはアニオン及びカチオンの両性のいずれかを少なくとも有していることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 7】 前記弗素有機化合物濃度は、 $0.001\text{wt}\% \sim 0.5\text{wt}\%$  であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 8】 酸化剤として、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素水、硝酸第二鉄、硝酸第二アンモニウムセリウムから選ばれた少なくとも 1 つをさらに含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 7 のいずれかに記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 9】 添加剤として、キナルジン酸、キノリン酸、ニコチン酸、ピコリン酸、マロン酸、シュウ酸、コハク酸、グリシン、アラニン、トリプトファン、の少なくとも 1 つを含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 8 のいずれかに記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 10】 半導体基板上に形成された絶縁膜表面に配線溝を形成する工程と、前記配線溝内部を含む前記絶縁膜上に金属膜を堆積させる工程と、

2

前記金属膜表面を請求項 1 乃至請求項 10 のいずれかに記載されたスラリーを用いて化学的機械的研磨を行い、前記配線溝に埋め込まれた前記金属膜以外の金属膜を除去する工程とを備えたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、DRAM や高速ロジック LSI に搭載される半導体基板に Al、Cu、W などのダマシン配線を形成するための化学的機械的研磨 (CMP: Chemical Mechanical Polishing) 用スラリー及びこのスラリーを用いた半導体装置の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体装置の製造技術では、LSI の高性能化に伴い、配線の微細化、高密度化及び多層化が急速に進んでいる。また、デザインルールがシュリンクされていくばかりではなく、新しい材料の導入も活発に行われている。例えば、配線材料には Cu を主成分とするものや有機系や多孔質など低誘電率系の層間絶縁膜などの開発が進んでいる。とくに、CMP 技術は、配線もしくは接続配線を絶縁膜に埋め込み形成するデュアルダマシンプロセスに適用すると工程数が削減でき、さらに、ウエハ最表面の凸凹を緩和することにより、リソグラフィプロセスのフォーカスマージンを確保することもできる。また、CMP 技術は、Cu などドライエッチングが困難である材料で配線を形成することも可能であるため、欠かすことのできない重要技術となっている。

【0003】現在のメタルダマシン配線プロセスでは、スループットを向上させるために高研磨速度が望まれ、また、高性能配線を形成するためには、配線などのメタル部や層間絶縁膜などの低エロージョン (Erosion) 及び配線などのメタル部や層間絶縁膜などの低スクラッチが達成できる CMP プロセスが望まれている。CMP 方法では配線などに対するオーバーポリッシングが原因で発生するディッシング (Dishing) によるメタルロス及び絶縁膜に対するオーバーポリッシングで生じるシニング (Thinning) によるメタルロスが起き易く、これらを合わせてエロージョンという。CMP 特性は、主として、スラリーと研磨パッドにより決まるものと発明者等は考えている。研磨パッドは、低エロージョンを得るために、ある程度の堅さは必要である。現在、Rodel 社で市販されているハード Pad (IC1000-Pad) よりも柔らかいものではエロージョンを制御することはどんなスラリーを用いても困難であると考えている。しかしながら、前記ハード Pad では、低エロージョンは実現できるが、スラリー中に含まれる粗大粒子、過度の凝集体によるスクラッチあるいはスクラッチに起因する膜剥がれを無くすことは難しく、したがって、現状では低エロージョンと低スクラッチ化は

## 3

トレードオフの関係にある。

【0004】したがって、低エロージョン及び低スクラッチの両方を実現するためには、前記ハードPadを用いてもスクラッチの生じないようにスラリ側の改善を図る必要がある。一般的にスラリをデザインする時には研磨面の表面状態、とくに表面に形成される変質層あるいは保護膜と、それを研磨する研磨粒子の2つに注目する必要がある。変質層あるいは保護膜は、金属の酸化物、錯化物などから形成されるものであるが、これらは、高研磨速度、低エロージョン、保護膜が形成された表面を有する金属部のスクラッチに対しては重要な要素である。また、ダマシン配線を形成する際には層間絶縁膜に対してもケアしなければならない。すなわち、低研磨速度、低エロージョン、低スクラッチであることが望ましい。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前述のように、現在のLSIなどの半導体装置の製造分野においてCMPは必須のプロセスである。とくに、配線を形成する工程において、従来のRIE (Reactive Ion Etching) プロセスでは、極めて難しいCuの加工及び1 $\mu$ m以上の厚膜の金属、とくにアルミニウム (Al) の加工といった次世代LSIには欠かせない配線構造の形成が対応できなくなってきている。これらを解決するために、CMPを用いた層間絶縁膜に配線を埋め込むダマシン配線プロセスの研究・開発が急速に進んでいる。現在のCMP技術の課題は、トレードオフの関係にある高研磨速度と低エロージョンを両立することにあり、本発明はこの課題を解決するものである。従来の半導体装置の製造技術において、RIE (Reactive Ion Etching) プロセスでは解決することの難しいRIE加工が困難なCuやTiなどの材料の加工は、配線歩留まりが確保できなくなってきている。RIEの場合、配線スペースが小さくなるほど削り難くなり削り残りが生じ、配線間がショートする。製造コストダウンのための工程数削減の要求に対して、RIEは、絶縁膜の平坦化、ビア (via) ホールの形成といった具合に、1つ1つ積み重ねて多層化していくために工程数削減が困難であるなどの問題がある。

【0006】これらのことを解決するために、現在、CMPを用いた埋め込み配線 (ダマシン配線) プロセスの研究・開発が急速に進められている。現在の金属を被研磨膜とするCMP、すなわち、金属CMPの主な課題は、(1) 研磨速度の向上、(2) エロージョンの抑制、(3) 欠陥の低減、(4) スラリのCMP特性及び研磨粒子の分散状態の安定化などがあげられる。(1) は、スループットを向上するために必要である。とくに、1 $\mu$ mを超える厚膜の金属を研磨する場合には、研磨速度の時間依存性が生じる。一般的には研磨速度は時間と共に減少傾向にある。膜厚2 $\mu$ mを3分程度で、且つ1stステッププロセスで行えれば理想的である。

## 4

(2) は、配線の形成すら難しくなっている状況の中で配線抵抗の値やバラツキを小さく抑えなければならない。とくに、LSIの動作スピードが配線のRC遅延に律速されるためエロージョンで生じる金属ロスによる配線抵抗の上昇を防がなければならない。(3)

は、配線信頼性や歩留まりにかかわり、(4) は、プロセスコストを低減するためには、安定した特性を長時間維持できれば頻繁にスラリ交換をしなくて済むためスラリコストを抑えることができる。

【0007】これら一連の問題点を解決する手段の1つとして、スラリ中に界面活性剤を添加する方法がある。しかし、従来技術の疎水部にアルキル基を有する界面活性剤では、(1) と (2)、(3)、(4) は、トレードオフの関係にありCMP特性を劣化させずに安定化を図るのは困難であり、未だ実用化までには至っていない。この原因は、アルキル基の界面活性力によるところが大きいと考えられる。一方、Cu、Alダマシン配線のライナやバリア金属にはTi、Ta、V、Nbなどを主成分とした材料が用いられている。これらは、HF以外の酸には不溶であるためCMPする際には適当な反応剤がない。したがって、ケミカルプアなメカニカル主体のCMPとなってしまう。通常、削れ難い膜を削り続けると剥がれが生じ易い。Taなどは削り難く、且つ硬い材料であるため、剥がれた場合に研磨面を激しく傷をつけてしまう。また、HFは取り扱いが難しく、研磨粒子であるシリカが溶けてしまう。アルミナは溶けないが次世代の多層配線には欠かせない低誘電率化絶縁膜

(Low-K膜) の研磨レートが速すぎてしまうといった問題があるので実用的ではない。本発明は、このような事情によりなされたものであり、長時間研磨しても研磨速度が著しく低下せず、絶縁膜に損傷を与えない処理を行うことができるCMP方法を提供する。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、溶媒と、この溶媒に分散した研磨粒子とを有するスラリに、少なくとも1種類の弗素有機化合物を添加してウエハなどの半導体基板表面の被研磨面にCMP処理を施すことを特徴としている。スラリには研磨粒子としてAl、Cu、Si、Cr、Ti、C、Feの少なくとも1つを主成分とする酸化物、炭化物及び窒化物あるいはこれらの混合物や混晶物を用いることができる。弗素有機化合物は、界面活性剤、界面活性作用を有し、疎水部及び親水部を有する試薬もしくは弗化剤などを含んでいる。前記絶縁膜はシラン系ガス、TEOS系ガスを用いて形成された無機質の絶縁膜、また、これらに誘電率を低くすることを目的として弗素 (F) を含んだSiO<sub>2</sub>を主成分とする絶縁膜や、有機系多孔質膜のように、柔らかく、脆く、はがれ易く、疎水性を有するような誘電率 $\epsilon$  (比誘電率) が3以下のLow-K膜に対してもダメージをほとんど与えることがない。被研磨膜は、Cu、Al、W、

5

Ti、Mo、Nb、Ta、V、Ru、Agから選ばれた材料からなる膜或いはこれらの積層膜、もしくはこれらを主成分とする合金、窒化物、ホウ化物、酸化物から選ばれた材料の膜である。研磨面と研磨パッドとの摩擦が小さく、研磨面のスクラッチを低減し、剥がれを小さくすることが可能になる。

【0009】即ち、本発明の化学的機械的研磨用スラリーは、溶媒と、この溶媒に分散した研磨粒子と、少なくとも1種類の弗素有機化合物とを備えることを特徴としている。前記弗素有機化合物は、疎水基としてフルオロメチル基、ペルフルオロアルキル基を分子内に有しているようにしても良い。前記弗素有機化合物は、求電子弗素化として用いられる弗素を含有しているようにしても良い。前記弗素有機化合物は、ペルフルオロアルキルペグ、ペルフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、ペルフルオロアルキルオリゴマ、ペルフルオロアルキルカルボン酸塩、ペルフルオロアルキル第四級アンモニウム塩、フルオロベンゼン系中間体、ベンゼントリフルオリド系中間体、脂肪族系中間体、N-フルオロピリジニウム塩、N-フルオロピロリドン、N-フルオロ-N-アルキル-アレーンスルホンアミド、 $\text{FCIO}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COOF}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOF}$ のすくなくともいずれかであるようにしても良い。前記弗素有機化合物は、アルキル基、芳香環、複素芳香環のいずれかを含むようにしても良い。前記弗素有機化合物は、官能基としてアニオン、カチオン、非イオン性若しくは両性のいずれかを少なくとも有しているようにしても良い。前記弗素有機化合物濃度は、0.001wt%～0.5wt%であるようにしても良い。

【0010】前記研磨粒子として、Al、Cu、Si、Cr、Ce、Ti、C、Feから選択された少なくとも1つの元素を主成分とする酸化物、炭化物もしくは窒化物、或いはこれらの混合物、混晶物であるようにしても良い。酸化剤として、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素水、硝酸第二鉄、硝酸第二アンモニウムセリウムから選ばれた少なくとも1つをさらに含むようにしても良い。添加剤として、キナルジン酸、キノリン酸、ニコチン酸、ピコリン酸、マロン酸、シュウ酸、コハク酸、グリシン、アラニン、トリプトファン、の少なくとも1つを含むようにしても良い。本発明の半導体装置の製造方法は、半導体基板上に形成された絶縁膜表面に配線溝を形成する工程と、前記配線溝内部を含む前記絶縁膜上に金属膜を堆積させる工程と、前記金属膜表面を上記のスラリーを用いて化学的機械的研磨を行い、前記配線溝に埋め込まれた前記金属膜以外の金属膜を除去する工程とを備えたことを特徴としている。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して発明の実施の形態を説明する。まず、図1を参照して第1の実施例を説明する。本発明は、疎水部にフルオロアルキル基を

6

有する界面活性剤を化学的機械的研磨用スラリーに加えることにより、アルキル基を有する界面活性剤を用いたのでは得られなかった、(1)研磨速度の向上、(2)エロージョンの抑制、(3)ポリッシング欠陥の低減、

(4)スラリーのCMP特性及び分散状態の安定化などを達成することができる。フルオロアルキル基を有する界面活性剤は、アルキル基と比較して、高い界面活性特性を示し、且つ少量でその効果を発揮する。この実施例では、半導体基板上に配線溝を形成した絶縁膜にライナ及びCu膜を積層形成し、まずライナをストッパーとしてCuを研磨し(1stステップ)、次いで、ライナの不要部分を除去する(2ndステップ)2ステッププロセスでCMP処理を行う。そして、Cuを研磨する(Cuタッチアップ)1stステップでCMPスラリーにペルフルオロアルキルエチレンオキシドノニオン界面活性剤を添加して安定したプロセスの達成を期する。弗素有機化合物は、界面活性剤、界面活性作用を有し親水部及び疎水部を含む試薬もしくは弗化剤などを含んでいる。

【0012】図1は、Cuデュアルダマシン配線形成を説明する製造工程断面図である。まず、半導体素子(図示しない)を形成したシリコンなどの半導体基板100上にシリコン酸化膜などから形成された絶縁膜101を形成する。絶縁膜101の表面には配線が形成される深さ600nmの配線溝104及び半導体基板100とコンタクトを取るための深さ500nmのコンタクト孔105が配線溝104の底面に開孔する。次に、TaNライナ102を200nm程度スパッタリングにより堆積させ、Cu膜103を1200nm程度シード層をスパッタリングにより、残りをメッキ法により堆積させる(図1(a))。配線溝104及びコンタクト孔105の内部には、TaNライナ102及びCu膜103が埋め込まれる。次に、Cu膜103の不要部分をCMP処理により除去する(図1(b))。この1stステップではTaNライナ101でストップさせる。

【0013】ここでは従来のスラリーを用い、このスラリーに酸化剤として過硫酸アンモニウム(1wt%)、酸化抑制剤としてキナルジン酸(0.5wt%)、研磨粒子としてアルミナ(0.5wt)を純水などの溶媒に加え、スラリーpHを水酸化カリウム水溶液で9.2にコントロールする。このコントロールしたスラリーを用い、スラリフロー:200cc、研磨パッドにIC1000/SUBA400(ロデール社の商品名)、荷重(DF):300g/cm<sup>2</sup>、トップリング(TR)回転数:100rpm、ターンテーブル(TT)回転数:100rpmの条件で200秒CMP処理を行なう。次に、本発明の弗素有機化合物を含むスラリーを用いてTaNライナ102の不要部分を除去するタッチアップ(2ndステップ)を行う(図1(c))。このタッチアップは、配線の仕上げ工程であるため①不要な金属の完全除去、②配線部及び絶縁膜上の傷の除去、③配線部及

び絶縁膜上のパーティクル、腐食を誘発するような酸などを除去しなくてはならない、など難しい工程である。

【0014】まず、Cu膜103/TaNライナ/絶縁膜101と、異なった材料をバランス良く研磨する必要がある。TaNは耐薬品性に優れているためケミカルよりもメカニカルでの研磨力を強める。この場合、研磨粒子濃度は高めに設定される。即ち、5wt%程度が一般的である。これにより①が達成されるが、研磨粒子濃度が高くなると、供給タンク中で研磨粒子が凝集し易くなる。さらに、スラリ中に酸、イオンなどが存在すると、塩析効果により、凝集が加速され研磨粒子同士が固まってしまい、再分散しない状態（ハードケーキ化）となり易い。しかし、粗大な粒子が混入したスラリでの研磨となるため傷を取るどころか逆に傷をつけてしまう。そして、②は達成されない。さらに、ハードケーキ化した場合、研磨に寄与するスラリ中の研磨粒子濃度が低下してしまうため、レートバランスがくずれて研磨自体ができなくなってしまう。粒子の凝集、ハードケーキ化を防ぐためには、界面活性剤の添加が有効であるが、従来のアルキル基を含む場合には、高濃度で添加しなければ効果が小さくなる。分散効果を高めようとする研磨レートバランスが崩れてしまい研磨できない問題がある。また、界面活性剤の添加は③に対しても非常に有効である。つまり、タッチアップでは界面活性剤がキーである。

【0015】本発明の弗素系有機化合物であるフルオロアルキル基を有する界面活性剤をスラリに用いると、従来のアルキル基の界面活性剤に対し、少量で分散効果が高められるので狙いの研磨レートバランスを保つことができる。図2は、本発明のスラリの界面活性剤を添加した効果を説明する特性図であり、図2(a)が従来のアルキル鎖を有する界面活性剤をスラリを用いてCMPを行ったときの特性図、図2(b)が本発明弗素系化合物を加えたスラリを用いてCMPを行ったときの特性図である。いずれの特性図にもCu研磨速度-界面活性剤濃度曲線(—■—)及び粗大粒子数-界面活性剤濃度曲線(—◇—)が示されている。横軸が界面活性剤濃度(wt%)を表し、縦軸がCu研磨速度(nm/min)及び粗大粒子数(個/ml)を表している。Cuの研磨速度を200nm/min以上、粗大粒子数(3次粒子径: 1μm以上)5000個/ml以下、Cu腐食防止の条件を満たす界面活性剤濃度は、従来の場合存在しないが、本発明では0.001~0.5wt%と広い範囲で使用できる。

【0016】例えば、酸化剤として過酸化水素:1wt%、キノリン酸:0.1wt%、研磨粒子としてシリカ:3wt%を純水などの溶媒に加えたスラリ中にペルフルオロアルキルエチレンオキシド系界面活性剤(ノニオン)を0.025wt%添加してCMP用スラリとし、これを用いて、スラリフロー:200cc/mi

n、研磨パッド:ポリテックス(Politex)(ロデール社の商品名)、DF:300g/cm<sup>2</sup>、TR回転数:52rpm、TT回転数:50rpmの条件で80秒間CMP処理を行った。その結果、不要メタルを完全に除去することができた。その結果、配線幅0.2μm、長さ10mの配線歩留まりは、100%であり

(1)は、達成されて、欠陥(傷、粒子残り)も10個/1ウエハ以下であり、(2)、(3)も達成された。勿論、残留粒子も完全に除去されている。Cuの腐食も観測されなかった。また、2週間は安定にプロセスを実施することができた。これは界面活性剤により、研磨粒子が安定分散し、ハードケーキ化を防止することができたことによる。さらに、エロージョンを小さく押さえられる効果も確認されている。この実施例においてエロージョンを配線幅50μm、配線被覆率80%で40nmに抑えられた。従来技術では85nmであった。

【0017】従来技術のアルキル基を有する界面活性剤を用いた場合、研磨レートバランスを保ち、研磨粒子の凝集化を防止することが難しい。しかし、本発明によれば、0.001wt%以上の弗素系有機化合物を添加することによりこのような問題を解決することができた。この実施例では、弗素系有機化合物として弗素系のノニオン(非イオン性)界面活性剤を用いて説明したが、研磨粒子の電位と同電位の親水部を有する弗素系界面活性剤を用いても同様の効果が得られる。

【0018】次に、図3及び図4を参照して第2の実施例を説明する。図4は、Cuダマシン配線形成を説明する製造工程断面図である。この実施例ではCu厚膜をCMPする際にペルフルオロオリゴマを添加したスラリを用いて安定したプロセスが達成されるCuダマシン配線を形成する。LSIなどの半導体装置の製造工程の中で1μm以上の厚膜のCuを研磨するプロセスがあるが、研磨速度の低下が問題となっている(図3参照)。図3は、CMP処理における研磨時間とCu削れ量との関係を示す特性図であり、横軸が研磨時間(秒)、縦軸がCu削れ量(nm)を表している。実線が本発明のCMP特性を示す特性線であり、点線が従来のCMP特性を示す特性線である。例えば、60秒の研磨では500nm削れるが、一気に120秒研磨すると、800nmしか削れない。60~120秒の削れ量が300nmと減少してしまうのである。これは、研磨中に生成される反応物、スラリ成分(主として研磨粒子)が研磨パッドに付着してメズマリを生じるためと考えられる。したがって、各々の適度な親水化処理が必要となってくる。

【0019】また、有機系の低誘電率化(Low-K)材料の絶縁膜を用いてCuダマシン配線を形成する場合には、無機質の絶縁膜を取り扱う時以上に欠陥、剥れに対し注意が必要である。また、有機系の絶縁膜は疎水性である場合が多い。そして、半導体基板表面が疎水性の場合、パーティクルが付着し易い問題もある。したがっ

て、絶縁膜表面、反応生成物、スラリ成分、研磨パッド表面の親水化がポイントとなる。次に、図4を参照して膜厚のCu膜に対してCMPを行う際のプロセスフローを説明する。まず、シリコンなどの半導体基板200上にシリコン酸化膜などの絶縁膜201を形成する。この絶縁膜201の表面に深さ800nmの配線溝204をパターン形成する。ここで絶縁膜201は、有機系絶縁膜であり、柔らかく、脆く、剥がれ易い膜である。また、絶縁膜201自体は疎水性である。次いで、TaNライナ202を10nm及びCu膜203を1400nm順次堆積させる。Cu膜203は、シード層をスパッタリング法で形成し、残りをメッキにより形成する(図4(a))。

【0020】次に、Cu膜203及びTaNライナ202の配線溝204に埋め込まれた部分を除く不要部分をCMP処理により除去する(図4(b))。この実施例では1度にCMP方法による研磨を完了させる1ステッププロセスを用いている。スラリ成分は、酸化剤：過硫酸アンモニウム(1wt%)、酸化抑制剤：キナリジン酸(0.5wt%)、研磨粒子：コロイダルシリカ(1wt%)、アラニン(0.3wt%)、調整剤などを純水などの溶媒に添加し、弗素系有機化合物である界面活性剤としてペルフルオロオリゴマ(0.025wt%)を加え、水酸化カリウム水溶液によりpHを9にコントロールする。そして、スラリフロー：200cc/min、研磨パッド：IC1000/SUBA400、DF：300g/cm<sup>2</sup>、TR回転数：100rpm、TT回転数：100rpmの条件で、150秒間CMP処理を行った。本発明では、150秒のCMP処理によりウエハ全面の不要な金属を研磨することができた。しかし、従来のアルキル基を有する界面活性剤を用いた場合には、300秒のCMPを行っても不要金属を完全に除去することはできなかった(図3参照)。

【0021】従来技術で金属を除去しきれなかったのは、反応生成物及び研磨パッド表面の親水化が不充分であったため、研磨パッド表面に削れカスがたまり、めづまりが生じやすい状態となっているとこと、さらに、界面活性剤が研磨パッド上に蓄積されて、見かけ上研磨中の界面活性剤濃度が高くなることによるものと考えられる。研磨パッド表面の親水化あるいは疎水性材料の親水化は、とくに電氣的に中性である場合、電氣的引力が働かないため、削れカス(例えば、シリカはマイナス

(-)に帯電し、Cu錯体はプラス(+)に帯電している)がスムーズに研磨面から排出される。本発明では、欠陥及びスクラッチについても、有機系絶縁膜や多孔質絶縁膜のように、柔らかく、脆く、剥がれ易い膜に対してもダメージを与えることなく、且つ研磨中の摩擦(テーブルモータのトルクセンサ電流値)も小さいことから剥がれに対しても有利な方向であると推測される。さらに、界面活性剤は、酸化したCuを保護するためCuの

腐食防止効果が期待できるが、本発明の弗素系有機化合物においても、0.001wt%以上添加することにより、その効果が確認された。

【0022】ここでは、0.5wt%以上の弗素系有機化合物を添加すると、表面保護膜の削れ易さに影響が現れて研磨速度が著しく低下する。その原因は保護膜の界面活性剤の割合が増えることによるものと考えられる。したがって、界面活性剤の使用濃度は0.5wt%以下とすることが望ましい。この実施例では、弗素系有機化合物として弗素系ノニオン(非イオン性)界面活性剤を用い説明したが、研磨粒子の電位と同電位の親水部を有する弗素系界面活性剤を用いても、同様の効果が得られる。

【0023】次に、第3の実施例を説明する。この実施例では弗素化剤を用いて、TaNを研磨する方法について説明する。そして、第1の実施例と同様に、Cuダマシン配線形成のタッチアップ工程に適用する。従来技術で述べたように、Taのケミカル力を効かせたCMPは、不活性であるがために難しい。しかし、弗素のみに対しては極めて活性である。発明者は、この弗素に注目したものである。即ち、本発明ではTaNの弗化を目的としている。弗化剤としてはフルオロピリジンを用いる。フルオロピリジンは、Taの弗化によりFが解離した後、ピリジンがCuに吸着してCu表面を保護するためにCuとTaが共存する場合に適した有機系化合物である。スラリ成分は、フルオロピリジン(0.2wt%)、シリカ(0.5wt%)を塩化エチレン溶媒に溶かしたものを用いた。研磨条件は、スラリフロー：200cc/min、研磨パッド：IC1000/SUBA400、DF：300g/cm<sup>2</sup>、TR回転数：100rpm、TT回転数：100rpmの条件で45秒間CMP処理を行った。

【0024】これにより、研磨粒子主体でのメカニカルリッチなCMPを行わなくてもよいので、研磨粒子濃度を低減することができる。スクラッチ及び剥れ耐性の観点からは有利な方向である。また、従来技術ではタッチアップの際には粗大粒子によるスクラッチの回避及びメカニカル効率を良くするために摩擦の大きなソフトパッドにより研磨を行う必要があった。しかし、本発明により研磨粒子濃度を低くしたスラリを用いるのでハードパッドの使用も可能になるのでエロージョンを抑制するといった観点からは大変大きなメリットがある。

【0025】次に、図5を参照して第4の実施例を説明する。図5は、Alダマシン配線形成を説明する製造工程断面図である。この実施例ではピリジン環にフルオロメチル基と、官能基としてスルホン酸を有する化合物を用いてAlのCMPを行う方法について説明する。弗素系有機化合物の役割は、フルオロメチル基の疎水性とスルホン酸の親水性を利用して、Al表面の保護膜形成と、研磨粒子の研磨パッドへの固定(即ち、アンカー効

11

果)とを狙うものである。アンカー効果とは、研磨粒子を研磨パッドに固定化することにより、研磨効率(研磨速度)を向上させることをいう。まず、シリコンなどの半導体基板300上にシリコン酸化膜などの絶縁膜301を形成する。この絶縁膜301表面に深さ300nmの配線溝304をパターンニングする。ここで、絶縁膜301は、有機系膜のように、柔らかく、脆く、剥がれ易い膜である。次に、Nbライナ302を15nm及びAl膜303を800nm程度スパッタリングにより堆積する(図5(a))。

【0026】次に、不要なAl膜303及びNbライナ302を一気にCMPにより研磨し除去する。この実施例に用いられる本発明のスラリー成分は、酸化剤:過硫酸アンモニウム(2wt%)、酸化抑制剤(表面保護膜形成):キノリン酸(0.6wt%)、フルオロピリジン塩(0.5wt%)、研磨粒子:アルミナ(3wt%)を純水などの溶媒に加えて得られる。スラリーのpHは、5にコントロールされている。アルミナは、+に帯電されているのでピリジンに配位しているスルホン基(−に帯電)に付く。スラリー中では疎水性の強い研磨粒子群が形成されると予想される。そして、このスラリーを用いて、スラリフロー:200cc/min、研磨パッド:IC1000/SUBA400、DF:300g/cm<sup>2</sup>、TR回転数:100rpm、TT回転数:100rpmの条件で150秒間のCMP処理を行った(図5(b))。この実施例のスラリーが研磨時、研磨パッド(ターンテーブル)上に供給されると研磨パッドが疎水性であるため、疎水性の粒子群とよくなじむことになる。その結果、本発明ではAlの研磨速度500nm/minが得られる。

【0027】一方、従来技術であるフルオロメチル基が無く、ピリジンスルホン酸を用いた場合は、研磨速度が220nm/minと小さい。本発明は、研磨速度が2倍以上向上するのでプロセス時間が短縮される。また、研磨粒子が効率良く働いたため研磨粒子の低濃度化が可能となり、その結果、研磨面に生じるスクラッチ減及び残留粒子減が期待される。また、スラリーコストの低減といった利点もある。また、Al表面に吸着したピリジンは、Alの腐食防止の効果があり、さらには、エロージョンを小さく抑える効果があることが確認された。この実施例では、弗素系有機化合物の親水部にアニオンを用いているが、研磨粒子の電位と逆電位の親水部を有するフッ素系界面活性剤を用いても、同様の効果が得られる。

【0028】なお、前述の実施例は一例にすぎず、本発明は、これらに限定されるものではない。例えば、弗素系界面活性剤は、アニオン、カチオン、非イオン性(ノニオン)であってもよい。またこれらを混合して使用してもよい。弗化剤及びフルオロピリジン塩についても、これらを混合して使用してもよいし、弗素系界面活性剤あるいはアルキル鎖などの界面活性剤との併用も可能で

12

ある。研磨時の荷重(DF)、トップリング(TR)及びターンテーブル(TT)の回転数などに関しても、適宜、変更可能である。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々変形可能である。

【0029】次に、図6を参照して本発明を実施するCMP処理について説明する。本発明のスラリーを用いてCMP処理を実施するCMP装置は、回転可能な研磨盤(ターンテーブル(TT))1が取り付けられている。研磨盤1上にはシリコンなどのウエハを研磨する研磨パッド2が張り付けられている。ウエハは、研磨パッド2と対向する位置に配置され、真空又は水張りにより吸着盤(トップリング(TR))3に取り付けられた吸着布及びテンプレートに固定されている。トップリング(TR)3は、駆動シャフト4に接続され、駆動シャフト4は、モーターにより回転される。トップリング3に固定されたウエハと研磨パッド2の間にはスラリーが供給される。このようにしてウエハのCMPが行われる。図6は、上記スラリーを用いて実際にウエハをCMP処理するCMP装置の斜視図である。例えば、約30回転/分で回転する研磨盤1に張り付けられた研磨パッド2に、例えば、約30回転/分で回転する駆動シャフト4に取り付けられたトップリング3に固定されたウエハを所定の荷重(DF)で押し付け、スラリタンクより導出されたスラリー供給パイプ38から供給されるスラリーを加工点に滴下しながらCMP研磨を行う。

【0030】

【発明の効果】以上、本発明は、弗素有機化合物を含有するスラリーを用いてCMP行うので高研磨速度が達成され、且つ研磨レートバランスを保ちながら研磨粒子の安定した分散化が可能になるというCMP特性が改善され、さらにエロージョンの少ない高性能のメタルダマシン配線を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施例のスラリーを用いたCMP方法を説明する半導体装置の製造工程断面図。

【図2】スラリー中の界面活性剤濃度と研磨粒子の分散性及び研磨レートバランスとの関係を示す特性図。

【図3】CMP処理におけるCu削れ量と研磨時間との関係を示す特性図。

【図4】第1の実施例のスラリーを用いたCMP方法を説明する半導体装置の製造工程断面図。

【図5】第1の実施例のスラリーを用いたCMP方法を説明する半導体装置の製造工程断面図。

【図6】本発明のCMP方法を説明するCMP装置の部分斜視図。

【符号の説明】

1・・・研磨盤(ターンテーブルTT)、2・・・研磨パッド、3・・・トップリング、4・・・駆動シャフト、38・・・スラリー供給パイプ、100、200、300・・・半導体基板、101、201、301

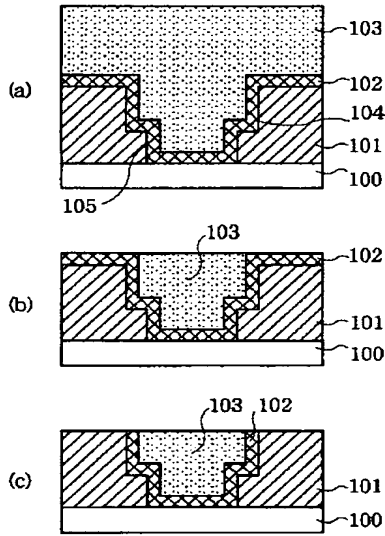
13

・・・絶縁膜、102、202・・・Ta<sub>2</sub>Nライナ、  
103、203・・・Cu膜、104、204、30\*

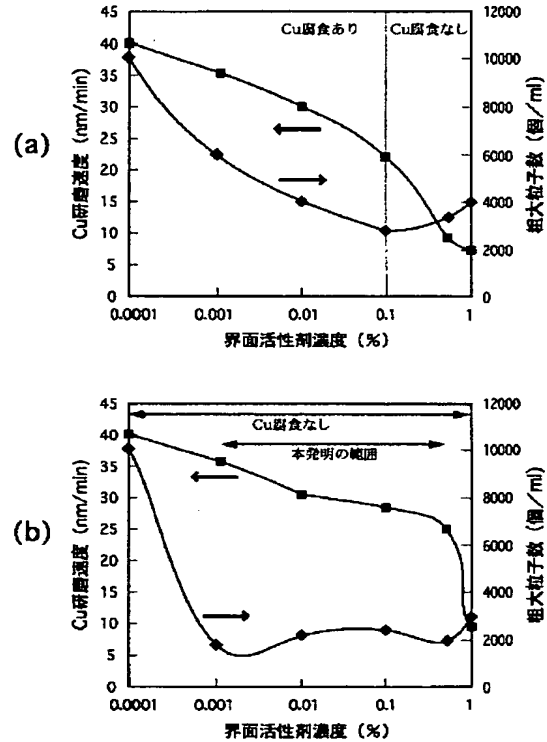
\*4・・・配線溝、  
2・・・Nbライナ、

105・・・コンタクト孔、30  
303・・・Al膜。

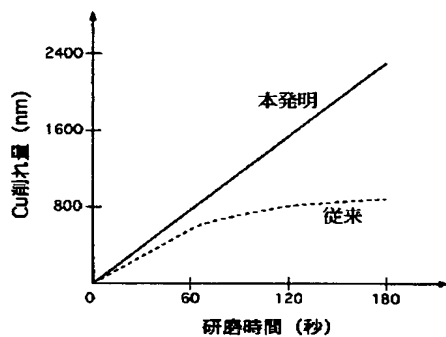
【図1】



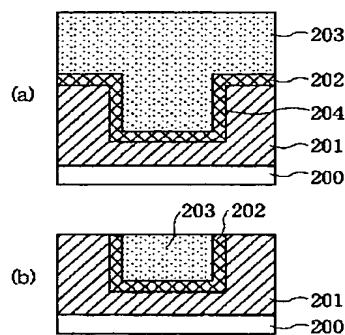
【図2】



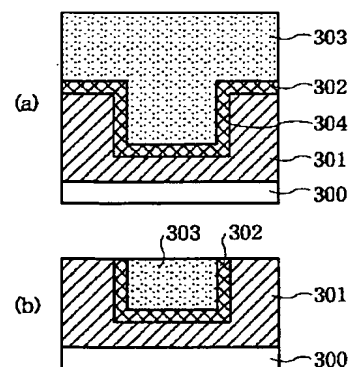
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

